

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012230055

WPI Acc No: 1999-036162/199904

XRAM Acc No: C99-011033

XRPX Acc No: N99-027153

Composition containing reaction product of diisocyanate with two polyalkylene glycols - useful to control hydrophobicity of surfaces to allow improved printability without reducing moisture resistance of substrate

Patent Assignee: SCHILL & SEILACHER GMBH & CO (SCIL)

Inventor: MAYER G; SCHWINGER K; STEIN S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

DE 19724236	A1	19981210	DE 1024236	A	19970609	199904 B
-------------	----	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): DE 1024236 A 19970609

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19724236	A1	G	9	B05D-005/00	
-------------	----	---	---	-------------	--

Abstract (Basic): DE 19724236 A

A process for the polarisation of the hydrophobic surfaces of an article is claimed. The surfaces are treated with a polarising agent or the polarising agent is added to an agent used to form the hydrophobic surface. The polarising agent is prepared by reaction of a diisocyanate with a first polyalkylene glycol, derived from a mono alcohol, diol or polyol and having an average mol. wt. of 400-30,000 followed by reaction of the resulting prepolymer with a second polyalkylene glycol, derived from a monoalcohol and having an average mol. wt. of 400-24000. The prepolymer is prepared by addition of 0.8-1.2 moles of diisocyanate per mole of free hydroxyl groups of the first polyalkylene glycol and the polarising agent is formed by addition of 0.8-1.2 moles of the second polyalkylene glycol for each mole of diisocyanate.

USE - The process is useful for reducing the hydrophobicity of surfaces to improve printability using water based inks, particularly that of glass, natural and synthetic stone, elastic, paper, card, ceramic, leather, textiles, metal and wood.

ADVANTAGE - The treated surfaces have improved printability but retain resistance to water absorption.

Dwg.0/0

Title Terms: COMPOSITION; CONTAIN; REACT; PRODUCT; TWO; USEFUL; CONTROL; HYDROPHOBIC; SURFACE; ALLOW; IMPROVE; PRINT; REDUCE; MOIST; RESISTANCE; SUBSTRATE

Derwent Class: A25; A82; D18; F06; F09; G02; P42

International Patent Class (Main): B05D-005/00

International Patent Class (Additional): B05D-007/26; C08G-018/10;

C08G-018/48; C09K-003/18; D06M-015/564; D21H-019/24

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-G03; A10-E08; A10-E24; A12-B01K; A12-B01X;

D07-B; F03-C06; F05-A06B; G02-A05; G02-A05C; G05-F

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; M9999

M2153-R; M9999 M2200; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R;
L9999 L2824; H0226; H0000; P0055; P8004 P0975 P0964 D01 D10 D11 D50
D82 F34

002 018; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47;
M9999 M2153-R; M9999 M2200; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R
; L9999 L2824; H0226; H0000; P0055; P8015 P0975 P0964 D01 D10 D11
D50 D83 F34

003 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; R00370 G1558
D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47; M9999 M2153-R; M9999
M2200; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R; L9999 L2824; H0226;
H0022 H0011; P0055; P0975-R P0964 F34 D01 D10; H0044-R H0011; H0113
H0011

004 018; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B5094 B4977 B4740; ND01; ND04;
K9745-R; Q9999 Q7114-R; B9999 B5356 B5276; K9483-R; K9676-R; K9712
K9676; B9999 B3509 B3485 B3372; K9529 K9483; K9610 K9483; K9574
K9483; K9563 K9483; K9494 K9483; K9541 K9483; K9518 K9483; K9552
K9483; K9609 K9483; Q9999 Q7216 Q7114; B9999 B5390 B5276

005 018; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26; R00032 G1070
G0997 D01 D11 D10 D50 D86 F29 F26; R00135 D01 D10 D11 D22 D23 D32
D42 D50 D75 D76 D92 F24 F26 F29 F34; R00420 G1070 G0997 D01 D11 D10
D50 D86 F29 F26; R00270 D01 D11 D10 D50 D81 F27 F26; H0226

<02>

001 018; H0022 H0011; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47;
G1854-R G1843 D01 F73 D18-R; H0044-R H0011; H0113 H0011; P0055;
P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01; L9999 L2528
L2506; L9999 L2824; M9999 M2153-R; M9999 M2200; H0259; H0226; M9999
M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R

002 018; H0022 H0011; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73
D83 F47; G1854-R G1843 D01 F73 D18-R; H0044-R H0011; H0113 H0011;
P0055; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0044 H0011 D01; L9999
L2528 L2506; L9999 L2824; M9999 M2153-R; M9999 M2200; H0259; H0226;
M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R

003 018; H0022 H0011; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47;
G1912-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F73;
H0044-R H0011; H0113 H0011; P0055; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34
F77 H0044 H0011 D01; L9999 L2528 L2506; L9999 L2824; M9999 M2153-R;
M9999 M2200; H0259; H0226; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R

004 018; H0022 H0011; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73
D83 F47; G1912-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89
F73; H0044-R H0011; H0113 H0011; P0055; P1058-R P1592 P0964 H0260
F34 F77 H0044 H0011 D01; L9999 L2528 L2506; L9999 L2824; M9999
M2153-R; M9999 M2200; H0259; H0226; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999
L2153-R

005 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; R00370 G1558
D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47; G1854-R G1843 D01 F73
D18-R; G1912-R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D89 F73;
H0044-R H0011; H0113 H0011; P0055; P1058-R P1592 P0964 H0260 F34
F77 H0044 H0011 D01; L9999 L2528 L2506; L9999 L2824; M9999 M2153-R;
M9999 M2200; H0259; H0226; M9999 M2824; L9999 L2391; L9999 L2153-R;
H0033 H0011; P0055; P1069 P1058 P1592 P0964 H0260 F34 F77 H0033
H0044 H0011 P0055 D01 D10

006 018; B9999 B3407 B3383 B3372; B9999 B5094 B4977 B4740; ND01; ND04;
K9745-R; Q9999 Q7114-R; B9999 B5356 B5276; K9483-R; K9676-R; K9712
K9676; B9999 B3509 B3485 B3372; K9529 K9483; K9610 K9483; K9574
K9483; K9563 K9483; K9494 K9483; K9541 K9483; K9518 K9483; K9552
K9483; K9609 K9483; Q9999 Q7216 Q7114; B9999 B5390 B5276

007 018; R00113 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D83 F29 F26; R00032 G1070
G0997 D01 D11 D10 D50 D86 F29 F26; R00135 D01 D10 D11 D22 D23 D32
D42 D50 D75 D76 D92 F24 F26 F29 F34; R00420 G1070 G0997 D01 D11 D10
D50 D86 F29 F26; H0226

<03>

001 018; R01863-R D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D76 D86 F24 F29 F26
F34 H0293 P0599 G3623

002 018; ND01; ND04; K9745-R; Q9999 Q7114-R; B9999 B5356 B5276; K9483-R
; K9676-R; K9712 K9676; B9999 B3509 B3485 B3372; K9529 K9483; K9610
K9483; K9574 K9483; K9563 K9483; K9494 K9483; K9541 K9483; K9518
K9483; K9552 K9483; K9609 K9483; Q9999 Q7216 Q7114; B9999 B5390
B5276

<04>

001 018; H0124-R

002 018; ND09; K9574 K9483; K9676-R; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276

?



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 24 236 A 1**

⑰ Aktenzeichen: 197 24 236.7
⑱ Anmeldetag: 9. 6. 97
④③ Offenlegungstag: 10. 12. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
B 05 D 5/00

B 05 D 7/26
C 09 K 3/18
C 08 G 18/10
C 08 G 18/48
D 06 M 15/564
D 21 H 19/24
// C03C 17/32, C04B
41/63, D21H 19/24,
19/62, 17/57, C04B
41/83, B05D 7/12, 7/16,
7/02, 7/08

DE 197 24 236 A 1

⑦① Anmelder:
Schill & Seilacher GmbH & Co, 71032 Böblingen,
DE

⑦④ Vertreter:
Prinz und Kollegen, 81241 München

⑦② Erfinder:
Schwinger, Klaus, Dr., 92242 Hirschau, DE; Stein,
Stefan, Dipl.-Chem., 71032 Böblingen, DE; Mayer,
Gerhard, Dr., 71272 Renningen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 195 26 278 A1
DE 43 32 322 A1
DE 42 31 034 A1
DE 42 07 624 A1
DE 42 06 044 A1
DE 42 03 217 A1
DE 41 25 454 A1
DE 39 39 566 A1
DE 39 03 796 A1
DE 37 08 955 A1
GB 21 16 074 A
US 54 76 718
US 45 98 120
US 44 21 826

WPIDS Abstract, Ref. 93-031428 zu JP 04358166 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Polarisierung hydrophober Oberflächen
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polarisierung
der hydrophoben Oberflächen eines Werkstücks, welches
dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oberflächen mit ei-
nem Polarisierungsmittel behandelt werden oder das Po-
larisierungsmittel einem zur Bildung der hydrophoben
Oberflächen verwendeten Mittel zugesetzt wird, wobei
das Polarisierungsmittel durch Umsetzen eines Diisocya-
nats mit speziellen Polyalkylenglykolen erhältlich ist. Die
erfindungsgemäß behandelten Werkstücke können unter
Verwendung von wäßrigen Systemen weiterbearbeitet
bzw. -verarbeitet werden. Sie weisen jedoch keine erhöhte
Wasserabsorption auf.

DE 197 24 236 A 1



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polarisierung der hydrophoben Oberflächen eines Werkstücks, und insbesondere ein Verfahren zur Polarisierung der hydrophoben Oberflächen von geleimten und/oder gestrichenen Papieren.

- 5 Werkstücke mit hydrophoben Oberflächen werden für zahlreiche Anwendungen benötigt. Der hydrophobe Charakter der Werkstückoberflächen beruht entweder auf der Auswahl eines geeigneten Werkstückmaterials, wie z. B. Teflon, oder wird bei der Herstellung des Werkstücks gezielt durch Zugabe oder Aufbringen von Hydrophobierungsmitteln, wie z. B. Paraffin, erzeugt. Ein auf diese Weise mit einer hydrophoben Oberfläche versehenes Werkstück ist mit Wasser nur wenig oder nicht mehr benetzbar und weist im allgemeinen ein niedriges Wasserabsorptionsvermögen auf. Eine Weiterverarbeitung von Werkstücken mit derartigen hydrophobierten Oberflächen unter Verwendung wäßriger Systeme, wie z. B. das Bedrucken mit Druckfarben auf Wasserbasis, ist jedoch nur möglich, wenn die Oberfläche vorher mit sogenannten Netzmitteln behandelt wird. Diese Netzmittel verringern allerdings die gewünschte Hydrophobie des Werkstücks und ermöglichen so eine unerwünschte Absorption von Wasser. Aus diesem Grunde mußten bisher Kompromisse in Kauf genommen werden, bei denen entweder weitgehend auf die Weiterverarbeitbarkeit oder aber auf die Hydrophobie der
- 10 Werkstückoberflächen verzichtet wurde.

Es besteht daher Bedarf an einem Verfahren zur Polarisierung der hydrophoben Oberflächen von Werkstücken, das einerseits die Weiterverarbeitbarkeit der Werkstücke mit wäßrigen Systemen ermöglicht, andererseits aber die erwünschten hydrophoben Eigenschaften, insbesondere die Beständigkeit gegenüber einer Absorption bzw. dem Eindringen von Wasser, nicht verschlechtert.

- 20 Gemäß der Erfindung wird daher ein Verfahren zur Polarisierung der hydrophoben Oberflächen eines Werkstücks bereitgestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oberflächen mit einem Polarisierungsmittel behandelt werden oder das Polarisierungsmittel, gegebenenfalls bereits während der Herstellung des Werkstücks, einem zur Bildung der hydrophoben Oberflächen verwendeten Mittel zugesetzt wird, wobei das Polarisierungsmittel erhältlich ist durch Umsetzen eines Diisocyanats mit einem ersten Polyalkylenglykol, wobei das erste Polyalkylenglykol von einem Monool, Diol oder Polyol abgeleitet ist und ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 30.000 aufweist, und anschließendes Umsetzen des so gebildeten Prepolymers mit einem zweiten Polyalkylenglykol, wobei das zweite Polyalkylenglykol von einem Monool abgeleitet ist und ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 24.000 aufweist, und wobei zur Bildung des Prepolymers etwa 0,8 bis 1,2 Mol Diisocyanat je Mol freier Hydroxylgruppen des ersten Polyalkylenglykols und zur Bildung des Polarisierungsmittels etwa 0,8 bis 1,2 Mol des zweiten Polyalkylenglykols je Mol Diisocyanat eingesetzt werden.

- 30 Das Diisocyanat sowie das erste und das zweite Polyalkylenglykol werden dabei vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden zur Bildung des Prepolymers etwa 1 Mol Diisocyanat pro Mol freier Hydroxylgruppen des ersten Polyalkylenglykols und zur Bildung des Polarisierungsmittels etwa 1 Mol des zweiten Polyalkylenglykols pro Mol Diisocyanat verwendet. Das mittlere Molekulargewicht des ersten Polyalkylenglykols liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 4.500 und 9.000, während das mittlere Molekulargewicht des zweiten Polyalkylenglykols bevorzugt zwischen etwa 2.600 und 4.800 liegt.

- Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Werkstück kann aus der aus Glas, Natur- und Kunststein, Gummi, Papier, Karton, Keramik, Leder, Textilien, Metall, Kunststoff und Holz bestehenden Gruppe ausgewählt werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Werkstück ein geleimtes Papier verwendet. Das Polarisierungsmittel wird in diesem Fall dem Leimungsmittel (d. h., dem Hydrophobierungsmittel) zugesetzt und, gegebenenfalls, in bekannter Weise mit Hilfe einer Leimpresse aufgetragen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als das Werkstück ein gestrichenes Papier verwendet und das Polarisierungsmittel der Streichfarbe zugesetzt. Die Streichfarbe wird in bekannter Weise in einer Streichmaschine aufgetragen.

- Das zur Bildung des Prepolymers durch Umsetzen mit einem Diisocyanat verwendete erste Polyalkylenglykol ist vorzugsweise ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an ein Monool, Diol oder Polyol. Das als Starter-Molekül verwendete Monool, Diol oder Polyol ist vorzugsweise Glycerin, Sorbitol, Saccharose oder Trimethylolpropan. Das Polyalkylenglykol kann ein Blockcopolymer oder ein Polymer mit statistischer Verteilung der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten sein. Die Zahl der Alkylenoxid-Einheiten variiert vorzugsweise zwischen 8 und 600, besonders bevorzugt zwischen 100 und 150.

- 50 Das zur Umsetzung mit dem ersten Polyalkylenglykol verwendete Diisocyanat ist vorzugsweise ein aromatisches Diisocyanat, besonders bevorzugt Toluoldiisocyanat.

- Das zur Umsetzung mit dem Prepolymer verwendete zweite Polyalkylenglykol ist vorzugsweise ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an ein Monool, wobei als Monool vorzugsweise Methanol oder Butanol verwendet werden. Das Polyalkylenglykol kann ein Blockcopolymer oder ein Polymer mit statistischer Verteilung der Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten sein. Die Zahl der Alkylenoxid-Einheiten liegt vorzugsweise im Bereich von 8 bis 400, hier vorzugsweise zwischen 60 und 80. Besonders bevorzugt weist das zweite Polyalkylenglykol etwa 70 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten auf.

- 60 Das Polarisierungsmittel kann alleine oder in Kombination mit den zur Bildung von hydrophoben Oberflächen verwendeten Mitteln, beispielsweise Paraffinen, synthetischen Leimungsmitteln, Polymeren oder Stärke, verwendet werden. Vorzugsweise wird das Polarisierungsmittel diesen zur Bildung der hydrophoben Oberflächen verwendeten Mitteln in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Mischung, zugesetzt.

- 65 Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt Werkstücke mit polarisierten hydrophoben Oberflächen, die gegenüber dem Eindringen von Wasser außerordentlich beständig sind, gleichzeitig aber unter Verwendung wäßriger Systeme weiterverarbeitet werden können. Beispielsweise kann durch den Zusatz des Polarisierungsmittels zu einem Leimungsmittel ein vollgeleimtes Papier erzeugt werden, das nahezu kein Wasser aufnimmt, dessen Oberfläche im Vergleich zu herkömmlichen vollgeleimten Papieren aber wesentlich besser benetzbar ist. Der gleiche Effekt läßt sich auch durch einen Zusatz des Polarisierungsmittels zu einer Streichfarbe erzielen.



Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erreichte Polarisierung der hydrophoben Oberflächen kann durch eine Bestimmung der Grenzflächenenergie der mit dem Polarisierungsmittel behandelten bzw. unter Zusatz des Polarisierungsmittels gebildeten hydrophoben Oberfläche nachgewiesen werden. Da es sich bei den Werkstücken aber um Festkörper handelt, ist eine direkte Messung der Grenzflächenenergie nicht möglich. Die Bestimmung der Grenzflächenenergie muß also über indirekte Methoden erfolgen, wie z. B. eine Randwinkelmessung mit Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung. 5

Der Randwinkel eines auf einen Festkörper aufgetragenen Flüssigkeitstropfens wird durch das Kräftegleichgewicht im Dreiphasenkontakt fest/flüssig/gasförmig bestimmt. Aus diesem Gleichgewicht folgt die von Young eingeführte Gleichung: 10

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \Theta + \gamma_{sl}$$

in der γ_s die Grenzflächenenergie des Festkörpers, γ_l die Oberflächenspannung der zur Messung verwendeten Flüssigkeit, γ_{sl} die Grenzflächenenergie am Phasenübergang fest/flüssig und Θ der Kontakt- oder Randwinkel bedeuten. 15

Im Falle eines Randwinkels $\Theta < 90^\circ$ wird der Festkörper durch die Flüssigkeit benetzt. Ein Randwinkel $\Theta > 90^\circ$ zeigt an, daß der Festkörper nicht oder nur unvollständig von der Flüssigkeit benetzt wird. 15

In der Praxis treten eine Reihe von Faktoren auf, die den Wert des Randwinkels Θ zusätzlich beeinflussen können. Hierzu zählen unter anderem die makroskopische Rauigkeit des Festkörpers, die chemische Heterogenität der Festkörperoberfläche und das Auflösungsvermögen der benetzenden Flüssigkeit sowie gegebenenfalls einsetzende chemische Reaktionen, wenn die Flüssigkeit längere Zeit auf die Festkörperoberfläche einwirkt. 20

Diese Faktoren lassen sich in vielen Fällen durch eine Messung des sogenannten statischen Vorrückrandwinkels Θ_a eliminieren, der beispielsweise mit Hilfe der Dynamischen Randwinkelmethode (DRM) erhalten werden kann. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Festkörperprobe auf einem beweglichen Meßtisch angeordnet, mit Hilfe einer Steuerung eine die gewünschte Flüssigkeit enthaltene Spritze ausgewählt und über eine Kanüle ein Flüssigkeitstropfen auf der Festkörperoberfläche aufgebracht. Mit Hilfe einer Videokamera wird ein Bild des Flüssigkeitstropfens aufgenommen und in Echtzeit unter Verwendung eines Personalcomputers ausgewertet. Diese Apparatur ermöglicht unter anderem die Messung des statischen Vorrückrandwinkels Θ_a , zu dessen Bestimmung der Tropfen kontinuierlich vergrößert wird, so daß er ständig eine frische Festkörperoberfläche benetzt. Die Messung des Randwinkels wird in diesem Fall erst dann vorgenommen, wenn die Bewegung des Flüssigkeitstropfens gestoppt wird, d. h. der Flüssigkeitsdruck in der Kanüle gleich Null ist. 30

Zur Bestimmung der Grenzflächenenergie γ_s eines Festkörpers ist es notwendig, den Randwinkel mit mehreren Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung zu messen. Um aussagekräftige Werte zu erhalten, trennt man die Grenzflächenenergie γ_s nach dem Verfahren von Owens-Wendt-Rabel-Kaelble in einen dispersiven (hydrophoben) und einem polaren Anteil: 35

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p.$$

Die disperse Komponente γ^d Grenzflächenenergie beruht fast ausschließlich auf London-van der Waals-Kräften. Der polare Anteil γ^p der Grenzflächenenergie wird dagegen beispielsweise durch Dipol-Dipol-, induktive und Säure-Base-Kräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. 40

Aus theoretischen Überlegungen ergibt sich unter Berücksichtigung der obengenannten Gleichung von Young die folgende Auswertgleichung: 45

$$\frac{1 + \cos \Theta_a}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\gamma_l^p} = \sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\frac{\gamma_l^d}{\gamma_l^p}} + \sqrt{\gamma_s^p} \quad 45$$

worin γ_l und γ_s die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und die hochgestellten Indizes d und p den dispersiven bzw. polaren Anteil von γ_l bzw. γ_s bezeichnen. Durch Messung des Randwinkels Θ_a unter Verwendung mehrerer Flüssigkeiten mit bekannten Werten für γ_l , γ_l^d und γ_l^p lassen sich aus dieser Gleichung durch lineare Regression die unbekannten Größen der Festkörperoberfläche γ_s^d und γ_s^p bestimmen. 50

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen. 55

Beispiel 1: Herstellung des Polarisierungsmittels

Zur Herstellung eines in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Polarisierungsmittels wurde Toluoldiisocyanat mit einem ersten Polyalkylenglykol bei Raumtemperatur umgesetzt. Das erste Polyalkylenglykol war ein Additionsprodukt von Ethylenoxid an Glycerin mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 6.000. Der Ethylenoxidanteil betrug etwa 130 Einheiten. Je Mol freie Hydroxylgruppen des Polyalkylenglykols wurde etwa 1 Mol Toluoldiisocyanat eingesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Prepolymer wurde anschließend mit einem zweiten Polyalkylenglykol umgesetzt. Das zweite Polyalkylenglykol war ein Additionsprodukt von Ethylenoxid an Butanol mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 3.500. Der Ethylenoxidanteil betrug etwa 80 Einheiten. Zur Umsetzung mit dem Prepolymer wurde das zweite Polyalkylenglykol vorzugsweise im Überschuß eingesetzt, so daß nach der Umsetzung keine reaktiven Diisocyanatgruppen zurückblieben. 60

Das so erhaltene Polarisierungsmittel ist in Wasser unter Bildung einer farblosen, klaren bis grünlich-gelben, trüben Lösung löslich und weist einen pH-Wert von zwischen 6 und 8 auf. 65



Beispiel 2: Polarisierung der Oberfläche eines geleimten Papiers

Unter Verwendung eines Alkylketendimers mit Harnstoff- und Paraffinzusätzen als Leimungsmittel wurde ein geleimtes Papier mit einem Flächengewicht von 40 g/m² hergestellt. Die Leimung erfolgte in bekannter Weise durch Zusatz des Leimungsmittels zur Masse. Das getrocknete, geleimte Papier wurde anschließend in einer weiteren Leimpresse einer Oberflächenleimung unterworfen. Als Leimungsmittel wurde hier eine 6%ige Stärkelflotte mit unterschiedlichen Zusätzen des gemäß Beispiel 1 erhaltene Polarisierungsmittels verwendet. Die Zusammensetzung der für die Oberflächenleimung verwendeten Leimungsmittel ist nachfolgend in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Zusammensetzung des für die Oberflächenleimung verwendeten Leimungsmittels

Probe Nr.	Leimungsmittel
2-1	--
2-2	--
2-3	6 %ige Stärkelösung
2-4	6 %ige Stärkelösung + 0,1 Gew.% A
2-5	6 %ige Stärkelösung + 0,2 Gew.% A
2-6	6 %ige Stärkelösung + 0,3 Gew.% A

Anmerkung: A = Polarisierungsmittel aus Beispiel 1

In der Tabelle 1 bezeichnet Probe Nr. 2-1 ein mit dem Alkylketendimer geleimtes Papier, das ohne Verwendung eines Leimungsmittels zur Oberflächenleimung durch die Leimpresse gefahren wurde. Probe Nr. 2-2 bezeichnet das unter Verwendung des Alkylketendimers geleimte Papier, ohne weitere Oberflächenbehandlung. Probe Nr. 2-3 bezeichnet das unter Verwendung eines Alkylketendimers geleimte Papier, dessen Oberfläche in einer Leimpresse mit einer 6%igen Stärkelflotte behandelt wurde. Die Proben Nr. 2-4 bis 2-6 entsprechen dem Muster Nr. 3, wobei der 6%igen Stärkelflotte jedoch unterschiedliche Gewichtsanteile des Polarisierungsmittels, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Stärkelösung, zugesetzt wurden.

Mit Hilfe der oben beschriebenen dynamischen Randwinkelmethode wurden die statischen Vorrückrandwinkel Θ_a sowie die Grenzflächenenergien der so erhaltenen Muster bestimmt. Als Meßflüssigkeiten dienten Wasser, Glycerin, Formamid und Ethylenglykol. Darüber hinaus wurden die Cobb-Werte gemäß der internationalen Norm ISO 535 (DIN EN 20535) ermittelt, die ein Maß für das Wasserabsorptionsvermögen von Papieren darstellen. Der Cobb 60"-Wert ist die berechnete Wassermasse, die in 60 Sekunden von 1 m²-Papier oder Pappe unter den in der Norm festgelegten Bedingungen absorbiert wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend in den Tabellen 2 und 3 angegeben.

Tabelle 2: Ergebnisse der Randwinkelmessungen

Probe Nr.	Statische Vorrückrandwinkel Θ_a			
	Wasser	Glycerin	Formamid	Ethylenglykol
2-1	99,1	85,2	68,7	53,7
2-2	99,5	85,4	73,3	54,5
2-3	88,2	71,6	57,8	41,5
2-4	79,2	68,9	48,9	40,9
2-5	75,3	70,2	45,2	38,3
2-6	76,3	71,4	46,7	40,2



Tabelle 3: Grenzflächenenergien und Cobb 60"-Werte der geleimten Papiere

Probe Nr.	Grenzflächenenergie			Cobb 60" (g/m ²)
	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	
2-1	40,6	40,4	0,1	22,7
2-2	40,8	40,8	0,0	23,7
2-3	44,5	43,2	1,3	22,7
2-4	36,7	29,0	7,8	22,7
2-5	35,7	23,8	11,9	24,2
2-6	34,8	23,2	11,6	25,1

Der obigen Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß der unter Verwendung von Wasser gemessene Randwinkel durch den Zusatz des Polarisierungsmittels deutlich abnimmt, d. h., die unter Zusatz des Polarisierungsmittels zu der für die Oberflächenleimung verwendeten Stärkeflotte erhaltene Paperoberfläche ist deutlich besser benetzbar. Dieses Ergebnis korreliert mit dem aus der Tabelle 3 zu entnehmenden deutlichen Anstieg des polaren Anteils der Grenzflächenenergie aufgrund des Polarisierungsmittelzusatzes. Gleichzeitig bleiben aber die Cobb 60"-Werte nahezu unverändert. Der Zusatz des Polarisierungsmittels bewirkt also eine bessere Benetzbarkeit des geleimten Papiers mit Wasser, ohne die Beständigkeit des Papiers gegenüber einem Eindringen von Wasser bzw. das Wasserabsorptionsvermögen in nachteiliger Weise zu verändern.

Beispiel 3: Polarisierung eines gestrichenen Papiers

In gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben, wurde ein mit einem Alkylketendimer geleimtes Papier erhalten. Das Papier wies ein Flächengewicht von 80 g/m² auf. Das geleimte Papier wurde anschließend in einer Streichmaschine mit einer Streichfarbe behandelt, die einen Pigmentgehalt von 100% Kreide bei einem Feststoffgehalt von 59,3% und einem pH-Wert von 9,0 aufwies. In weiteren Versuchen wurden dieser Streichfarbe unterschiedliche Mengen des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Polarisierungsmittels zugesetzt. In der folgenden Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen der Streichfarbe, die jeweiligen Anteile an Polarisierungsmittel, jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt der Streichfarbe, sowie die auf das geleimte Papier aufgetragene Auflagenmenge angegeben.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Streichfarbe

Probe	Streichfarbe	Auflage (g/m ²)
3-1	Pigment: 100% Kreide Feststoffanteil: 59,3% pH = 9,0	12
3-2	Probe 3-1 + 1% Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	11
3-3	Probe 3-1 + 3% Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	10
3-4	Probe 3-1 + 5% Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	8

Mit Hilfe der oben beschriebenen Dynamischen Randwinkelmethode wurden die Grenzflächenenergien γ_s der so erhaltenen Proben bestimmt. Die Messungen der statischen Vorrückrandwinkel wurden dabei sowohl an unkalandrierten als auch an kalandrierten Proben vorgenommen, um den Einfluß von Oberflächenrauigkeiten der untersuchten Proben auf das Meßergebnis auszugleichen. Darüber hinaus wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, die Cobb 60"-Werte für das Wasserabsorptionsvermögen ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend in den Tabellen 5 und 6 angegeben.



Tabelle 5: Ergebnisse der Randwinkelmessungen

Probe	Behandlung	statische Vorrückrandwinkel Θ_a			
		Wasser	Glycerin	Formamid	Ethylenglykol
3-1	unkalandriert	101,8	102,3	85,3	66,4
3-1	kalandriert	100,4	105,0	85,4	62,9
3-2	unkalandriert	66,9	95,0	62,3	47,8
3-2	kalandriert	72,9	95,1	64,3	51,9
3-3	unkalandriert	53,5	96,3	49,4	40,3
3-3	kalandriert	57,5	95,7	53,5	44,6
3-4	unkalandriert	45,7	97,4	42,9	36,6
3-4	kalandriert	53,6	95,4	47,3	45,2

Tabelle 6: Grenzflächenenergien und Cobb 60"-Werte der gestrichenen Papiere

Probe	Behandlung	Grenzflächenenergien			Cobb 60" (g/m ²)
		γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	
3-1	unkalandriert	21,5	20,5	1,1	17,1
3-1	kalandriert	21,3	20,1	1,2	17,7
3-2	unkalandriert	41,7	1,0	40,7	20,4
3-2	kalandriert	33,0	2,7	30,3	19,5
3-3	unkalandriert	68,4	0,1	68,3	21,2
3-3	kalandriert	60,8	0,0	60,8	19,8
3-4	unkalandriert	87,1	1,0	86,1	20,5
3-4	kalandriert	70,3	0,2	70,2	19,1

Den in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß der Zusatz des Polarisierungsmittels zu der Streichfarbe den polaren Anteil der Grenzflächenenergie γ_s^p im Vergleich zu der herkömmlichen Streichfarbe deutlich erhöht. Die Abnahme der für den Randwinkel mit Wasser erhaltenen Werte von 101,8° für die Streichfarbe ohne Polarisierungsmittelzusatz auf 66,9° bei einem Polarisierungsmittelanteil von 1% bis zu 45,70 bei einem Polarisierungsmittelanteil von 5% zeigen zudem an, daß erst der Polarisierungsmittelzusatz zu der Streichfarbe eine Benetzbarkeit des gestrichenen Papiers sicherstellt. Gleichwohl führt diese gesteigerte Benetzbarkeit aber nicht zu einer unerwünschten Zunahme des Wasserabsorptionsvermögens. Der Polarisierungsmittelzusatz bewirkt also aufgrund der erhöhten Benetzbarkeit eine deutlich bessere Weiterverarbeitbarkeit mit wäßrigen Systemen unter gleichzeitiger Beibehaltung der erwünschten hydrophoben Eigenschaften des gestrichenen Papiers.

Beispiel 4: Polarisierung eines gestrichenen Papiers

In gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben wurde das geleimte Papier aus Beispiel 2 mit einer Streichfarbe behandelt. Die Zusammensetzung der Streichfarbe, sowie die zugesetzten Mengen an Polarisierungsmittel sind in der folgenden Tabelle 7 angegeben. Die Prozentanteile an Polarisierungsmittel beziehen sich jeweils auf den Feststoffgehalt der Streichfarbe.



Tabelle 7: Zusammensetzung der Streichfarbe

Probe	Streichfarbe	Auflage (g/m ²)
4-1	Pigment: 60 % Kreide/40 % Kaolin Feststoffanteil: 50 % pH = 8,8	12
4-2	Probe 4-1 + 0,5 % Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	12
4-3	Probe 4-1 + 1,0 % Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	12
4-4	Probe 4-1 + 2,0 % Polarisierungsmittel aus Beispiel 1	12

Mit Hilfe der oben beschriebenen dynamischen Randwinkelmethode wurden die Grenzflächenenergien γ_s der so erhaltenen Proben bestimmt. Darüber hinaus wurden, wie in Beispiel 2 beschrieben, die Cobb 60"-Werte für das Wasserabsorptionsvermögen ermittelt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend in den Tabellen 8 und 9 angegeben.

Tabelle 8: Ergebnisse der Randwinkelmessungen

Probe	statische Vorrückrandwinkel Θ_a			
	Wasser	Glycerin	Formamid	Ethylenglykol
4-1	79,6	90,7	63,8	49,6
4-2	71,4	87,5	58,5	45,3
4-3	57,3	81,7	47,9	39,0
4-4	45,7	79,5	39,5	31,5

Tabelle 9: Grenzflächenenergien und Cobb 60"-Werte des gestrichenen Papiers

Probe	Grenzflächenenergien			Cobb 60" (g/m ²)
	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	
4-1	25,9	10,5	15,5	22,4
4-2	32,1	6,5	25,6	20,2
4-3	49,5	2,2	47,3	20,4
4-4	67,7	0,4	67,3	23,6

Das in den Tabellen 8 und 9 angegebene Ergebnis korreliert mit den oben bezüglich der Verwendung einer Streichfarbe aus 100% Kreide erhaltenen Ergebnissen. Der Polarisierungsmittelzusatz bewirkt eine deutliche Zunahme des polaren Anteils der Grenzflächenenergie γ_s^p im Vergleich zu der herkömmlichen Streichfarbe. Gleichzeitig nimmt der mit Wasser erhaltene Randwinkel ab. Die Cobb 60"-Werte bleiben trotz der verbesserten Benetzbarkeit im wesentlichen konstant.

Der Versuch aus Beispiel 4 wurde unter Verwendung der in diesem Beispiel beschriebenen Standardstreichfarbe wiederholt, der 1,0 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Streichfarbe, eines handelsüblichen Netzmittels (Silastan C2, erhältlich von der Schill & Seilacher GmbH & Co., Böblingen, Deutschland) zugesetzt wurden. Die für diese Streichfarbe erhaltenen Ergebnisse der Randwinkelmessungen sind nachfolgend in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Statische Vorrückrandwinkel Θ_a

Wasser	Glycerin	Formamid	Ethylenglykol
47,4	77,1	55,0	29,0

Bei der Messung der Grenzflächenenergien und der Cobb 60"-Werte des so erhaltenen gestrichenen Papiers wurden die nachfolgend in Tabelle 11 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 11: Grenzflächenenergien

γ_s (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	Cobb 60" (g/m ²)
62,8	0,6	62,3	28,2

Der Vergleich des handelsüblichen Netzmittels Silastan C2 mit den für die Probe Nr. 4-3 erhaltenen Ergebnissen aus den Tabellen 8 und 9 zeigt deutlich, daß das herkömmliche Netzmittel zwar, wie erwartet, die Benetzbarkeit des gestrichenen Papiers erhöht, jedoch gleichzeitig das Wasserabsorptionsvermögen um über 25% erhöht. Dieser unerwünschte Effekt tritt bei Verwendung des erfindungsgemäßen Polarisierungsmittels nicht ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polarisierung der hydrophoben Oberflächen eines Werkstücks, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberflächen mit einem Polarisierungsmittel behandelt werden oder das Polarisierungsmittel einem zur Bildung der hydrophoben Oberflächen verwendeten Mittel zugesetzt wird, wobei das Polarisierungsmittel erhältlich ist durch Umsetzen eines Diisocyanats mit einem ersten Polyalkylenglykol, wobei das erste Polyalkylenglykol von einem Monool, Diol oder Polyol abgeleitet ist und ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 30.000 aufweist, und anschließendes Umsetzen des so gebildeten Prepolymers mit einem zweiten Polyalkylenglykol, wobei das zweite Polyalkylenglykol von einem Monool abgeleitet ist und ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 400 bis etwa 24.000 aufweist, und wobei zur Bildung des Prepolymers etwa 0,8 bis 1,2 Mol Diisocyanat je Mol freier Hydroxylgruppen des ersten Polyalkylenglykols und zur Bildung des Polarisierungsmittels etwa 0,8 bis 1,2 Mol des zweiten Polyalkylenglykols je Mol Diisocyanat eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat sowie das erste und das zweite Polyalkylenglykol in etwa stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung des Prepolymers etwa 1 Mol Diisocyanat je Mol freier Hydroxylgruppen des ersten Polyalkylenglykols und zur Bildung des Polarisierungsmittels etwa 1 Mol des zweiten Polyalkylenglykols je Mol Diisocyanat eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück aus der aus Glas, Natur- und Kunststein, Gummi, Papier, Karton, Keramik, Leder, Textilien, Metall, Kunststoff und Holz bestehenden Gruppe ausgewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als das Werkstück ein geleimtes Papier verwendet und das Polarisierungsmittel einem Leimungsmittel zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als das Werkstück ein gestrichenes Papier verwendet und das Polarisierungsmittel der Streichfarbe zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als das erste Polyalkylenglykol ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an das Monool, Diol oder Polyol verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Polyalkylenglykol einen Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidanteil von 8 bis 600 Einheiten aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidanteil im Bereich zwischen etwa 100 und 150 Einheiten liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als das erste Polyalkylenglykol ein Blockcopolymer verwendet wird.
11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als das erste Polyalkylenglykol ein Copolymer mit statistischer Verteilung der Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Molekulargewicht des ersten Polyalkylenglykols im Bereich zwischen etwa 4.500 und 9.000 liegt.



13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als das erste Polyalkylenglykol ein von Glycerin, Sorbitol, Saccharose oder Trimethylolpropan abgeleitetes Polyalkylenglykol eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite Polyalkylenglykol ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 2.600 bis etwa 4.800 aufweist.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als das zweite Polyalkylenglykol ein Additionsprodukt von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an das Monoool verwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als das zweite Polyalkylenglykol ein Blockcopolymer verwendet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als das zweite Polyalkylenglykol ein Copolymer mit statistischer Verteilung der Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidanteil im Bereich zwischen etwa 60 und 80 Einheiten liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidanteil etwa 70 Einheiten beträgt.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als das zweite Polyalkylenglykol ein von Methanol oder Butanol abgeleitetes Polyalkylenglykol eingesetzt wird.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als das Diisocyanat ein aromatisches Diisocyanat verwendet wird.

22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als das Diisocyanat Toluoldiisocyanat verwendet wird.

23. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Polarisierungsmittel dem zur Bildung der hydrophoben Oberfläche verwendeten Mittel in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf dessen Feststoffgehalt, zugesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der hydrophoben Oberfläche ein Leimungsmittel verwendet und das Polarisierungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 0,3 Gew.-% zugesetzt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung der hydrophoben Oberfläche eine Streichfarbe verwendet und das Polarisierungsmittel in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% zugesetzt wird.



- Leerseite -